

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-258190

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)12月20日  
C 07 F 7/21 7118-4H  
// C 01 B 21/06 7508-4G  
21/082 7508-4G  
C 03 C 17/30 8017-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 新規なシクロトリシラザン

⑯ 特 願 昭59-116256

⑰ 出 願 昭59(1984)6月6日

⑱ 発 明 者 佐 野 浩 三 新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟  
研究所内

⑲ 発 明 者 織 作 正 美 新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟  
研究所内

⑳ 発 明 者 森 晃 新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟  
研究所内

㉑ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

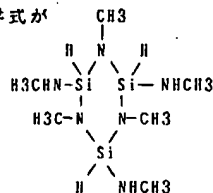
#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

新規なシクロトリシラザン

#### 2. 特許請求の範囲

化学式が



であり、珪素上の置換基としてN-メチルアミノ基を有することを特徴とする新規な6員環状のトリシラザン(N-メチルアミノ)トリシラザン

#### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は珪素上にN-メチルアミノ基を有する新規なシクロトリシラザンに関する発明であり、本化合物は珪素含有セラミックスを製造する為の良好な原料として利用される。

(従来の技術)

珪素上にアミノ基を有するアミノ珪素化合物としては、トリシラザン(N-メチルアミノ)メチルシラザン、N-メチルアミノトリメチルシラザン、N-フェニルアミノトリメチルシラザン、N-メチルアミノトリエチルシラザン、ビス(N-メチルアミノ)ジメチルシラザン、ビス(N-メチルアミノ)ジフェニルシラザン等が知られている。

更に環状のメチルアミノシラザン類、即ちシクロシラザン類としては4員環(ジシラザン)6員環(トリシラザン)又は8員環(テトラシラザン)等が知られている。

これらの環状のアミノシラザン類は珪素又は珪素上に水素ないしはアリール基を有するものに留まっており、具体的にはヘキサメチルシクロジシラザン、ヘキサフェニルシクロジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘキサフェニルシクロトリシラザン、トリ(N-メチル)ヘキサメチルシクロトリシラ

BEST AVAILABLE COPY

ザン、オクタメチルシクロテトラシラザン等が公知である。

本発明の様に珪素上に、N-メチルアミノ基を有するシクロシラザンとしてはトリス-(N-メチルアミノ)トリ-Nメチルトリメチルシクロトリシラザン及びトリス(N-エチルアミノ)トリ-Nエチルトリエチルシクロトリシラザンだけが知られている。

[Angew Chem Internat Edit Vol 5 760, 1966]

従来、アミノシラン類はハロゲン化シラン類とアンモニア又は一級及び二級アミンより比較的容易に製造することが可能である。

(本発明が解決しようとする問題点)

アミノシラン類は前述の通り、比較的容易に製造が可能であるが、その製造過程において、大量のアミンの塩酸塩が副生し、かつアミンの塩酸塩が目的物であるアミノシラン類の中に不純物として混入し易いという欠点を有する。

本発明化合物はアミノシラン類より誘導される6員環状の3量体であり、溶媒抽出、再結晶等の物理的操作により容易にアミンの塩酸塩を除去することが出来る。

またアミノシラン類は水、アルコール類に対して非常に敏感であり、わずかにこれらが存在した場合でも、激しく反応して分解する。しかし、これを環化して、3量化させることにより、化合物の安定性を向上させることが可能である。

(問題点を解決するための手段)

本発明に係るトリス(N-メチルアミノ)トリ-N-メチルシクロトリシラザンを製造するには、まず、トリクロロシランをメチルアミンと反応させてアミノシランを製造し、次に環化して3量化する方法が採られる。

トリクロロシランとメチルアミンの反応はアルゴン、窒素等の不活性ガスの雰囲気中で反応温度が-150℃~-100℃好ましくは、-80℃~-40℃で行われる。

反応溶媒については、反応に不活性なものであれば特に制限は無いが、副生して来るメチルアミン塩酸塩に対する溶解度が低い溶媒が好適であり、具体的にはn-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類、更にはジクロロメタン、トリクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

得られたアミノシランを溶媒の存在下で触媒の存在下で環下重合させることによって6員環トライマーであるシクロトリシラザンを得ることが可能である。

触媒の存在下で環化重合させて6員環トライマーであるシクロトリシラザンを得るための重合触媒としては、通常、一級もしくは二級アミンのハロゲン化水素酸塩、四級アンモニウム塩、ルイス酸等を用いる。

例えばフッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウ

ム、硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、メチルアミンフッ化水素酸塩、メチルアミン塩酸塩、メチルアミン臭化水素酸塩、メチルアミンヨウ化水素酸塩、ジメチルアミンフッ化水素酸塩、ジメチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン臭化水素酸塩、ジメチルアミンヨウ化水素酸塩、エチルアミンフッ化水素酸塩、エチルアミン塩酸塩、エチルアミン臭化水素酸塩、エチルアミンヨウ化水素酸塩、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、臭化トリメチルベンジルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム、ヨウ化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルセチルアンモニウム、臭化トリメチルセチルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、臭化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリブチルベンジルアンモニウム、臭化トリブチルベンジルアンモニウム、三塩化アルミニウム、三塩化チタン、三塩化鉄、二塩化亜

鉛、二臭化亜鉛、三フッ化ホウ素等が用いられる。これらの中で特にメチルアミン塩酸塩、塩化アンモニウム、臭化アンモニウムが好適である。なおこれらの触媒は二種以上を併用することも可能である。

この様にして得られたシクロトリシラザンはマススペクトル、プロトンNMRスペクトル、及び赤外吸収スペクトルにより同定が可能である。

#### (作用および効果)

以上の様な方法で得られるシクロトリシラザンは高い純度の品質のものであるから、炭化珪素、窒化珪素および炭窒化珪素の原料として好適であり、しかも含有する炭素の量が少ないので窒化珪素または炭窒化珪素を製造するための優れた原料となるものである。

また本発明に係るシクロトリシラザンは有機金属材料と無機質材料を結ぶカップリング剤、ガラス等の無機質材料の表面処理、各種ポリマーの変性剤等には接着剤、雷管等に使用さ

れる等の幅広い用途を有する物である。

#### (実施例)

以下実施例により本発明の化合物の製造方法について更に詳しく説明する。

#### 実施例

3つ口フラスコ(内容積3ℓ)に滴下ロー、攪拌機及び冷却管を装着し、内部を窒素置換し、これに充分に脱気、脱水を施したジクロロメタン(1.3ℓ)を加えて冷媒で-80℃まで冷却し、この温度で更にメチルアミン(680ml=14.9mol)を加えた。次いで滴下ローを用いて、トリクロロシラン(140ml=1.4mol)をジクロロメタン(200ml)に溶解して滴下した。

滴下終了後、-80℃で1時間冷媒で冷却し、次ぎに自然昇温で室温まで反応器を温め40℃で更に1時間反応させた。

なお本実施例においてはトリクロロシランとメチルアミンの反応により生成するメチルアミン塩酸塩が重合反応の触媒となるので特

に触媒の添加は必要がなかった。

反応終了後、生成したスラリーを離別して母液は減圧により溶媒を留去して、トリス(N-メチルアミノ)トリ-(N-メチル)-シクロトリシラザン124g(収率92%)を得た。このものの物性値は次の様であった。

マススペクトル: m/e 264

(計算値  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Si}_3 = 264.52$ )

プロトンNMR スペクトル(重クロロホルム)

: 0.77 (NH 3H) 2.53 (N-CH<sub>3</sub> 18H)  
4.30 (Si-H 3H)

C-13NMR スペクトル(重クロロホルム)

: 34.1、34.4 (N-CH<sub>3</sub>)

赤外吸収スペクトル

: 3430、2950、2820、2100、1470、1370、  
1200、1060、840  $\text{cm}^{-1}$ 。

特許出願人

三菱瓦斯化学株式会社

代表者 長 野 和 吉

THIS PAGE BLANK (INTENT)